

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-130412

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C01B 25/32  
B01J 27/18  
B01J 35/02  
C04B 35/447

(21)Application number : 09-309524

(71)Applicant : ADVANCE CO LTD

(22)Date of filing : 24.10.1997

(72)Inventor : ARAI TAKEHIKO  
UMETSU GIICHI

## (54) CALCIUM PHOSPHATE COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composite material of titanium oxide having photocatalytic activity and calcium phosphate having high adsorptivity for substances by mixing respective acid solns. of titanium and calcium phosphate, dropping the mixture liquid in an alkali soln. to precipitate, and calcining the precipitated powder.

**SOLUTION:** As for the calcium phosphate as a starting material, calcium phosphate compds. having 1.0 to 2.0 of Ca/P, and preferably hydroxyapatite, tricalcium phosphate, or a mixture powder of these compds. with a proper proportion, or fired animal bones, fish bones, shells or natural hones can be used. This starting material and titanium are separately dissolved in an inorg. acid or org. acid arbitrarily diluted with an ion exchange water or the like, preferably in hydrochloric acid to control to pH=1 to 3. As for the alkali soln., NaOH soln. is preferably used, and when the pH of the alkali soln. reaches 3 to 8, dropping of the acid liquid is stopped. Before calcining, if necessary, a binder such as PVA is added, and the mixture is formed and calcined.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130412

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 25/32

C 0 1 B 25/32

B

B 0 1 J 27/18

B 0 1 J 27/18

M

35/02

35/02

J

C 0 4 B 35/447

C 0 4 B 35/00

S

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-309524

(22) 出願日

平成9年(1997)10月24日

(71) 出願人 000126757

株式会社アドバンス

東京都中央区日本橋小舟町5番7号

(72) 発明者 新井 武彦

東京都板橋区赤塚1-17-19-403 エク

セル赤塚403

(72) 発明者 梅津 義一

埼玉県所沢市牛沼312-1 コーポけやき

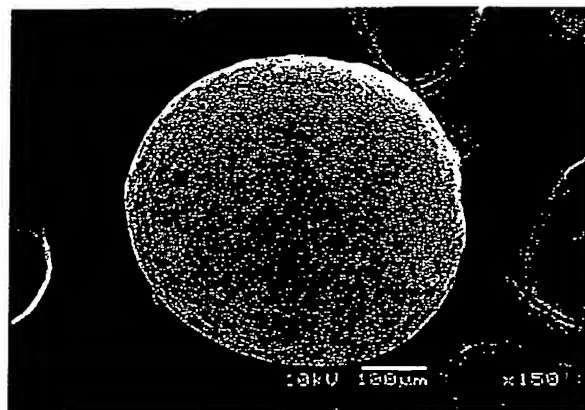
203

(54) 【発明の名称】 リン酸カルシウム系複合材及び同材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒性を有する酸化チタンと高い物質吸着性を有するリン酸カルシウムの複合材を提供する。

【解決手段】 酸にチタン及びリン酸カルシウムをそれぞれ溶解したものを混合しさらにアルカリ溶液中に滴下することにより溶解したチタン及びリン酸カルシウムを析出させ得られた粉末を焼成する。



表面SEM像

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リン酸カルシウム、チタン部材をそれぞれ酸に溶解し、混合したものをアルカリ中に滴下し析出させることを特徴とするリン酸カルシウム複合材の製造方法。

【請求項2】前記アルカリ液のpHがpH3からpH8となるように酸液を滴下する請求項1に記載のリン酸カルシウム系複合材の製造方法。

【請求項3】必要に応じてPVA等のバインダーを加え成形後焼成する請求項1に記載のリン酸カルシウム系複合材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ルチル型または、アナターゼ型結晶構造を有した酸化チタンとCa/P比が1.0から2.0であるリン酸カルシウムの混合物および当該物質からなる成形体およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、酸化チタンの光触媒反応を利用した様々な技術に関する研究開発がなされている。例えば、細菌感染防止(特開平7-462)、硫黄酸化物や窒素酸化物等大気汚染物質の除去(特開平9-75748、特開平6-385、特開平6-496)、付着汚染物質の除去(特開平9-71437)、メタノールの合成装置(特開平7-33697)、水の浄化装置(特開平8-47687)等が開示されている。これらの実用形態としては酸化チタン単体でもしくは無機材料、金属材料等に担持する方法が考えられている。一方、アパタイトをはじめとするリン酸カルシウムは有機分子、ウイルス等に対する吸着性が高いことから吸着剤や脱臭剤として実用化がなされている(例えば特開平5-85665、特開平5-115572)。以上の様な特性を有するリン酸カルシウムと酸化チタンをそれぞれの特性を保ったまま複合化することができれば、リン酸カルシウムの高い吸着性により物質(にの元となる物質やウイルス等)を吸着し、吸着した物質を酸化チタンの光触媒反応により分解する機構による優れた有害物質除去システムが実現できる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述のように優れた有害物質除去システムの可能性を秘めたリン酸カルシウムと酸化チタンの複合体であるが、リン酸カルシウムとチタンを乾式または湿式で攪拌混合し焼成をおこなうと、チタンとリン酸カルシウム中のカルシウムが反応しチタン酸カルシウムが生成し酸化チタンの光触媒活性が失われてしまう。よって、複合体の成形焼結体は実現されおらず、現在考えられるリン酸カルシウムと酸化チタンの複合材の製法は、個別に焼成したリン酸カルシウムと酸化チタンを混合して得られた粉末をそのまま、もしくは基材にコーティングする等の形態でのみ実現可能であ

る。しかし、粉末状では汎用性に問題があり、基材へのコーティングでは耐摩耗性に乏しい等実用化にはいたっていない。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため本発明は、酸にチタン及びリン酸カルシウムをそれぞれ溶解したものを混合しさらにアルカリ溶液中に滴下することにより溶解したチタン及びリン酸カルシウムを析出させ得られた粉末を焼成することによりルチル型もしくはアナターゼ型の結晶構造を有した酸化チタン、即ち光触媒を含有したリン酸カルシウムが生成する。また、焼成前に必要に応じてPVA等のバインダーを添加し例えば一軸加圧プレス等で成形後焼成することにより容易に成形体とすることができる。

## 【0005】

【実施の形態】本発明の詳細を以下に示す。本発明は、リン酸カルシウム出発原料を酸に溶解し、さらに別にチタンを酸に溶解し両酸液を混合後アルカリ液に滴下することによりチタンとリン酸カルシウムの混合物を析出させ、さらに焼成することにより得られるチタンとリン酸カルシウムの複合材料および当該物質からなる成形体およびその製造方法である。

【0006】本発明で示す出発原料としてのリン酸カルシウムとしてはCa/Pが1.0~2.0のリン酸カルシウム系化合物、好ましくはハイドロキシアパタイト、リン酸三カルシウムこれらの化合物を任意の割合に混合した粉末、動物骨、魚骨、甲殻、及び天然骨を焼成したものを出発原料として用いる。

【0007】これらの出発原料を任意にイオン交換水等で薄めた酸、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、ステアリン酸、その他の有機酸もしくは無機酸、好ましくは塩酸であって例えばpH1~3に溶解する。溶解は、例えば攪拌機を用いてリン酸カルシウムの場合10~60分、好ましくは20~30分間、チタンの場合1時間~48時間好ましくは24時間おこなう。この液体を吸引濾過等で濾過することにより濾液として酸液を得る。

【0008】以上のように調整されたリン酸カルシウム/酸溶液、チタン/酸溶液を任意の割合で、具体的には、リン酸カルシウム溶解量にたいしてチタン溶解量が0.1~99wt%となるように混合しリン酸カルシウム、チタン/酸溶液を得る。このとき、チタンの溶解量が0.1から20wt%程度では、後述焼成条件による焼成により光触媒活性を発現しないチタン酸カルシウムの生成を完全に抑えることができる。また、20wt%以上では完全には抑えることができないが、チタンとリン酸カルシウムを物理的に混合した場合に比べチタン酸カルシウムの生成を有為に抑制することは可能である。

【0009】中和液となるアルカリ液は任意のアルカリ水溶液、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、

アンモニア、その他のアルカリ、好ましくは水酸化ナトリウム水溶液であってpH11~13を用いることが可能である。

【0010】上記の手順で調整したリン酸カルシウム、チタン/酸溶液をビュレット等の器具、装置を用いてアルカリ液中に滴下する。滴下の際にアルカリ液は攪拌をおこなうことが好ましい。さらに、滴下中アルカリ液のpHを常時観測しあらかじめ決められたpH好ましくはpH3からpH8となったら滴下を停止する。滴下停止後1時間から20時間好ましくは15~20時間攪拌後吸引濾過等の方法により濾過をおこない生成物を得た。

【0011】生成物を乾燥後、焼成温度が600℃~1400℃で焼成時間が1時間から20時間好ましくは5~10時間焼成し目的生成物を得る。

【0012】本発明の目的生成物であるリン酸カルシウムと酸化チタンとの複合材におけるリン酸カルシウムとしては、生体親和性、各種吸着性を必要とする場合は、ハイドロキシアパタイト、 $\alpha$ 乃至 $\beta$ -TCPが例示されるが、光触媒作用の目的が大きくしかも大量に必要とする場合は、特にpHの調整も要する事がなく、簡単に製造可能で特に自然に對し害とならない物質、例えばブルッシャイト( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、ピロリン酸カルシウム( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )が好適である。

【0013】焼結成形体は、焼成前に、多孔質体、その他成形性改善の為等、目的または必要に応じ、PVA等のバインダーを添加しさらに一軸加圧プレス等で成形後焼成することにより得られる。

【0014】その他の製造方法について以下に詳述する。上述した出発原料として、天然骨を使用する。この天然骨を上述した酸液であって、pH1~3好ましくはpH1の塩酸からなる酸液で溶解濾過する。得られたろ液とチタンを酸で溶解したチタン溶液を混合し、これをアルカリ溶液に滴下することで、廃物利用を促進すると共に、製造工程を簡素化し、より安価な光触媒物質を得る事が可能とするものである。自然界に容易に受け入れられる光触媒物質を安価に且つ大量に製造できる事は、水質汚染、大気汚染等の公害に対処するための素材として、非

### チタン添加量と生成物

0.8wt% <sup>※1</sup>	1.7wt%	2.5wt%	5wt%	10wt%	15wt%
$\beta$ -TCP TiO <sub>2</sub>	$\beta$ -TCP TiO <sub>2</sub>	$\beta$ -TCP TiO <sub>2</sub>	$\beta$ -TCP TiO <sub>2</sub>	$\beta$ -TCP TiO <sub>2</sub>	$\beta$ -TCP TiO <sub>2</sub> $\beta$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

注1) 酸液中のチタン溶解量/酸液中のHApの溶解量

### 【0018】実施例3

実施例1で得たチタン溶解量10wt%の粉末を700℃で1時間焼成後、XRD測定をおこなった。得られた粉末はXRD測定の結果リン酸カルシウムと酸化チタン(アナターゼ型)の複合体であり、チタン酸カルシウム( $\text{CaTiO}_3$ )は検出されなかった(図2)。

常に有益なものと成り得る。更に、溶解する際、pHを調整し、攪拌を時間(例えば)をかけて充分に行う等の処理を行うことにより、または、このろ液をアルカリ溶液に滴下して得られる沈殿物を更に酸液で溶解するという繰り返しの工程を採ることにより、所望のリン酸カルシウムを得る事ができる。

【0015】また、複合材中の光触媒作用を発現する酸化チタンの結晶構造はアナターゼ型とルチル型が知られている。本発明によれば、例えば焼成温度500℃~900℃ではアナターゼ型が、900℃~1400℃ではルチル型が焼成温度以外の工程は変えることなく容易に生成することが可能である。特に、アナターゼ型は、ルチル型に比べ酸化力が強く、より優れた光電気化学反応を生起させることができる。ただし、ルチル型であっても、その用途により十分な光電気化学反応を発現させることができる場合もあり、結晶構造はその用途、使用態様等により適宜選択されるものである。

### 【0016】

#### 【実施例】

#### 実施例1

1N HCl 100mlにCa/Pが1.67であるリン酸カルシウムを10g溶解したもの(HAp/HCl)、及び、12N HClに純チタン粉末2.00gを入れ1日間静置したものを(Ti/HCl)調整した。25mlのHAp/HClに、Ti/HClをリン酸カルシウム溶解量に対してチタンの溶解量が0.8wt%、2.5wt%、5.0wt%、10wt%、15wt%となるように混合したものを酸液とし、アルカリ液として1N NaOHを適量用いた。アルカリ液に酸液をpH8となるまで滴下した。1日攪拌後濾過、乾燥し粉末を得た。

#### 【0017】実施例2

実施例1で得た粉末を1000℃で焼成後XRD測定をおこなった。得られた粉末はXRD測定の結果リン酸カルシウムと酸化チタン(ルチル型)の複合体であり、チタン酸カルシウム( $\text{CaTiO}_3$ )は検出されなかった。生成物を表1に示す。チタン溶解量15wt%のXRDチャートを図1に示す。

### 【表1】

#### チタン添加量と生成物

### 【0019】実施例4

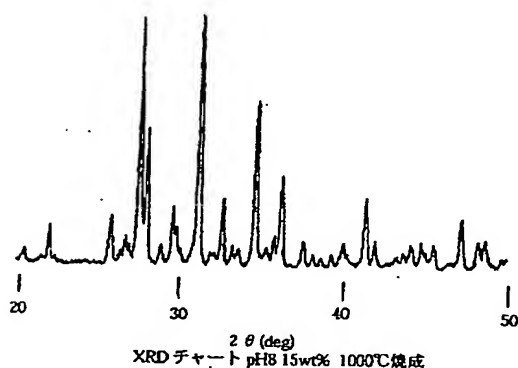
リン酸カルシウム源を牛骨粉として実施例1の製造方法で製造をおこなった。Ti/HClはリン酸カルシウム溶解量に対して10wt%となるよう調整した。得られた粉末を1000℃、1時間焼成した。XRD測定によりその組成はリン酸カルシウムと酸化チタン(ルチル型)であった(図

3)。

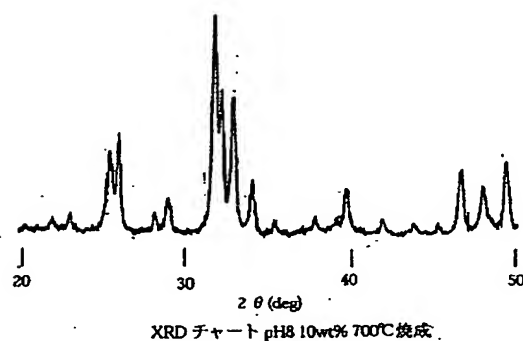
### 【0020】実施例5

実施例1で得た粉末1gをポリビニルアルコール5wt%水溶液に加え混合、攪拌した。得られたスラリーをテルモシリンジ10mlに充填し、注射針24G（内径0.47mm）を用いて液体窒素上に滴下した。得られた凍結物を真空乾燥機を用いて乾燥させた後、1400℃で5時間焼成し球状セラミックス0.9gを得た。得られたセラミックスは直径0.8から1.0mmであった。走査型電子顕微鏡で表面及び断面を観

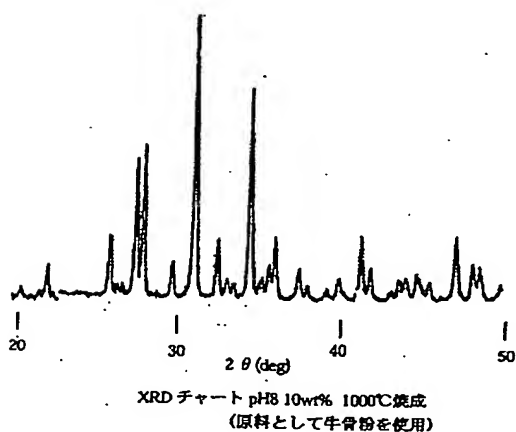
【図1】



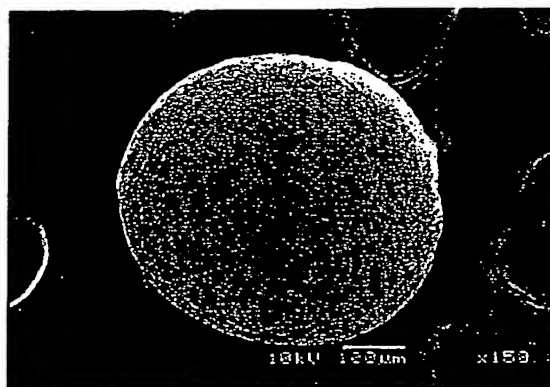
【図2】



【図3】



【図4】



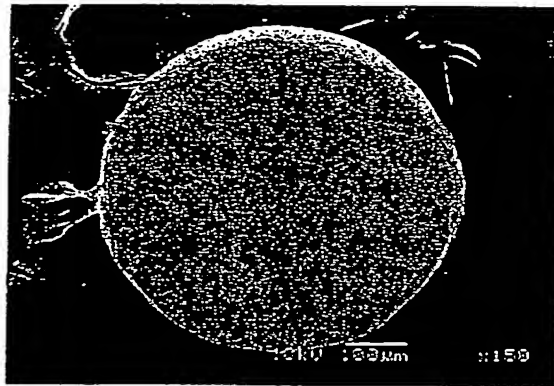
表面SEM像

察したところ得られた球体は、多孔質であった。当該球体状の複合材を図4、図5に示す。また、濾過剤やフィルター剤として利用可能な強度を有していた。

### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】 本発明を説明するための図。
- 【図2】 本発明を説明するための図。
- 【図3】 本発明を説明するための図。
- 【図4】 本発明を説明するための写真図。
- 【図5】 本発明を説明するための写真図。

【図5】



断面SEM像

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**